

NOVEL CATALYST SYSTEM AND THE USE THEREOF

Patent number: WO0147635

Publication date: 2001-07-05

Inventor: KRATZER ROLAND (DE); FRITZE CORNELIA (DE); SCHOTTEK JOERG (DE)

Applicant: BASELL POLYPROPYLEN GMBH (DE); KRATZER ROLAND (DE); FRITZE CORNELIA (DE); SCHOTTEK JOERG (DE)

Classification:

- **International:** B01J31/14; B01J31/22; B01J31/02; C08F10/00; C08F4/64; C07F5/02; C07F5/06; C07F17/00

- **European:** B01J31/02E2; B01J31/14; B01J31/22D6; C08F10/00

Application number: WO2000EP12641 20001213

Priority number(s): DE19991062814 19991223

Also published as:

-  WO0147635 (A3)
-  US2003008984 (A1)
-  DE19962814 (A1)
-  EP1280600 (B1)

Cited documents:

-  WO9109882
-  DE19632557
-  WO9942467
-  DE19647070
-  WO9967302

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of WO0147635

The invention relates to a catalyst system, containing at least one metallocene, at least one co-catalyst, at least one supporting material and optionally additional organometallic compounds. The catalyst system can be used advantageously for polymerising olefins, as it obviates the use of aluminoxanes, such as methylaluminoxane (MAO), which is conventionally used in excess quantities as a co-catalyst, whilst at the same time producing strong catalyst activity and excellent polymer morphology.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/47635 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 31/14, 31/22, 31/02, C08F 10/00, 4/64, C07F 5/02, 5/06, 17/00

(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12641

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Dezember 2000 (13.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 62 814.9 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASELL POLYPROPYLEN GMBH [DE/DE]; 55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, 65830 Kriftel (DE). FRITZE, Cornelia [DE/DE]; Geisenheimer Str. 97, 60529 Frankfurt (DE). SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL CATALYST SYSTEM AND THE USE THEREOF

A2

(54) Bezeichnung: NEUES KATALYSATORSYSTEM UND DESSEN VERWENDUNG

WO 01/47635

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst system, containing at least one metallocene, at least one co-catalyst, at least one supporting material and optionally additional organometallic compounds. The catalyst system can be used advantageously for polymerising olefins, as it obviates the use of aluminoxanes, such as methylaluminoxane (MAO), which is conventionally used in excess quantities as a co-catalyst, whilst at the same time producing strong catalyst activity and excellent polymer morphology.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuss eingesetzt werden muss, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird.

Neues Katalysatorsystem und dessen Verwendung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen.

10

Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird. Darüber hinaus wird die Verwendung von Einsatzstoffen vermieden, die potentiell toxisch sein könnten.

20 Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, Komponenten des Katalysatorsystems kovalent an den Träger zu binden, um so das "Ausbluten" der Wirkkomponente vom Träger und damit die Verschlechterung der Polymermorphologie zu vermeiden.

Eine Reihe von Patenten (siehe z.B. WO-96/23005, DE-A 19804970, DE-A 19744102, DE-A 19757540) beschreibt Katalysatorsysteme in welchen der Cokatalysator, eine Elementorganische Verbindung, unter Ausbildung eines Ammoniumsalzes kovalent an das Trägermaterial gebunden wird. Nachteil dieser Systeme: sie arbeiten bevorzugt mit tertiären Anilinen als organischen Basen, Verbindungen die aufgrund ihres möglicherweise toxischen bzw. gentoxischen 35 Potentials besondere Schutzmaßnahmen in der Katalysatorherstellung erfordern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Katalysatorsystem basierend auf der kovalenten Trägerung eines Cokatalysators zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Stands der Technik vermeidet. Basierend auf einer speziellen Klasse von toxikologisch unbedenklichen Lewis-Basen ließ sich ein Katalysatorsystem entwickeln, das in unerwarteter Weise hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymermorphologie ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- a) mindestens ein Metallocen,
- 5 b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



10 worin

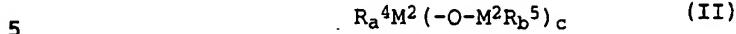
M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

15 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C_2 - C_{20} -Kohlenstoff-
20 feinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Cholin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetradecyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-trimethyl-
30 aniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen sind,

- c) mindestens einen Träger,

3

d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



worin

10 R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenarylaryl, sind oder R^4 eine $-OSiR_3$ -Gruppe ist, worin R 15 gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben,

20 M^2 gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

25 a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und $a + b + c \neq 0$ ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,

25 sowie gegebenenfalls

e) mindestens eine Organometallverbindung der Formel III



worin

35 M^3 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

40 R^6 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C_1-C_{20} -Alkyl-, C_6-C_{40} -Aryl-, C_7-C_{40} -Aryl-alkyl oder C_7-C_{40} -Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet,

45 d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt sind Lewis-Basen der Formel (I), worin R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei 5 gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R¹, R² und R³ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und wobei mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für einen Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen der aromatische Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N, enthalten kann, steht. Bevorzugt steht mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ für eine Alkyl-Aryl-Gruppe, insbesondere für eine benzylische Gruppe.

Beispiele für Lewis-Basen der Formel (I) sind

15 N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Diethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-p-toluidinamin, N,N-Diethyl-p-toluidinamin N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diisopropylmethyldiamin, N,N-Diisopropyl-20 ethylamin, N,N-Dimethylcyclopentylamin, N,N-Dimethylcycloheptenylamin, N,N-Dimethylcyclooctanylamin, N,N-Dimethylnonanoylamin, N,N-Diethylcyclopentylamin, N,N-Diethylcycloheptenylamin, N,N-Diethylcyclooctanylamin, N,N-Diethylnonanoylamin N-Benzylidimethylamin, N-Benzyldiethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, 25 N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin

30 N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Dimethyl-2-butylamin, N,N-Dimethyl-isobutylamin, N,N-Dimethyl-2-pentylamin, N,N-Dimethyl-3-pentylamin, N,N-Dimethyl-2-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-3-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclopentylamin, N,N-Dimethyl-2-hexylamin, N,N-Dimethyl-3-hexylamin, N,N-Dimethyl-2-methylpentylamin, 35 N,N-Dimethyl-3-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-4-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethyl-2-heptylamin, N,N-Dimethyl-3-heptylamin, N,N-Dimethyl-4-heptylamin, N,N-Dimethyl-2-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-5-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-propylbutylamin, N,N-Dimethyl-cycloheptylamin, N,N-Dimethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, N,N-Dimethyl-2-octylamin, N,N-Dimethyl-3-octylamin

xylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclooctylamin, N-Methyl-N-Ethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-diisopropylamin, N-Methyl-bis(2-butyl)amin,
5 N-Methyl-bis(isobutyl)amin, N-Methyl-bis(2-pentyl)amin, N-Methyl-bis(3-pentyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclopentylamin, N-Methyl-bis(2-hexyl)amin, N-Methyl-bis(3-hexyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Methyl-
10 bis(4-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclohexylamin, N-Methyl-bis(2-heptyl)amin, N-Methyl-bis(3-heptyl)amin, N-Methyl-bis(4-heptyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Methyl-
15 bis(4-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)amin
N-Methyl-dibenzylamin, N-Methyl-bis(2-octyl)amin, N-Methyl-
20 bis(3-octyl)amin
N-Methyl-bis(4-octyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(6-methylhep-
25 tyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Methyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-diisopropylamin, N-Ethyl-bis(2-butyl)amin, N-Ethyl-bis(isobutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-pentyl)amin,
30 N-Ethyl-bis(3-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclopentylamin, N-Ethyl-bis(2-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclo-
35 hexylamin, N-Ethyl-bis(2-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-
40 Ethyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-di(benzyl)amin, N-Ethyl-bis(2-octyl)amin, N-Ethyl-bis(3-octyl)amin, N-Ethyl-bis(4-octyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Ethyl-
45 bis(6-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-

bis(2-propylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Ethyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin,

Besonders bevorzugte Basen sind zum Beispiel Benzylamin, N-Benzylidimethylamin, N-Benzyl-diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl-tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethyl-ethylendiamin, N-Benzyl-thylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin.

10

Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Alumosilicate, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCl₂, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, Li₂O, oder Mischoxide, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Mg/Al-Mischoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

25 Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

30 Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

40

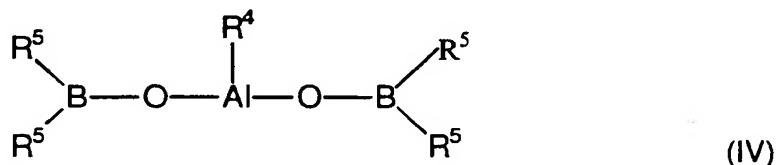
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als cokatalytisch wirkende chemische Verbindung mindestens eine Elementorganische Verbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M² für Bor oder 45 Aluminium steht.

Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base 5 Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Di- mere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

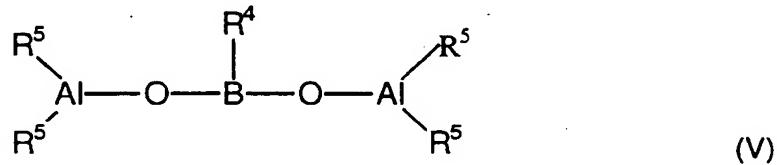
Bevorzugte cokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (IV) und (V),

10

15



20



worin R⁴ und R⁵ die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

25

Als erfindungsgemäße, cokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen sind darüber hinaus allgemein Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Ver- 30 bindung der Formel (IX) entstehen.

30

35



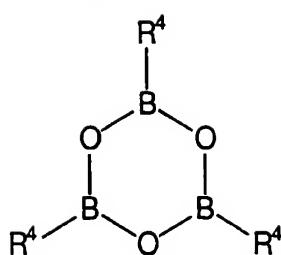
40



45

9

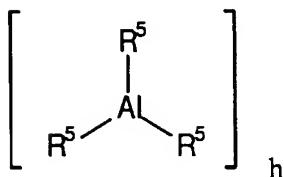
5



(VIII)

10

15



(IX)

20 worin R7 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl sein kann und worin worin R⁴ und R⁵ die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

25 X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

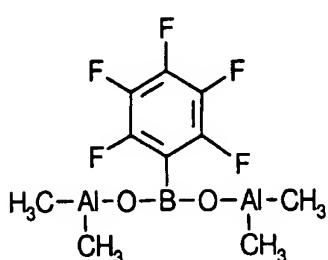
30 g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei f + g ungleich 0 sind,

h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Beispiele für die cokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind

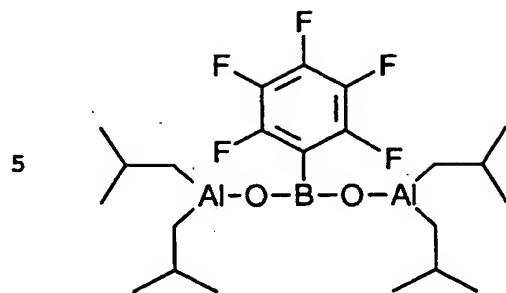
35

40

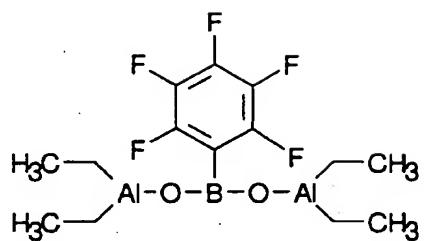


45

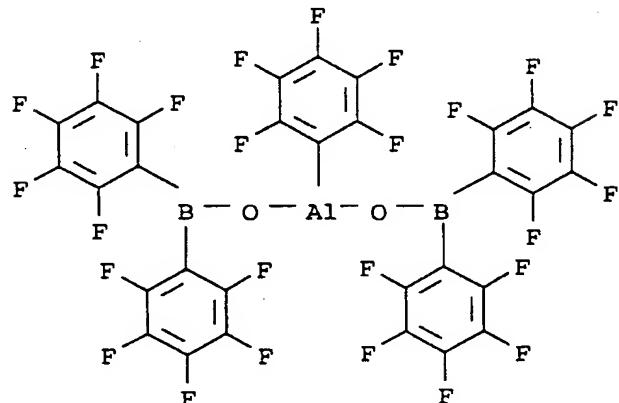
10



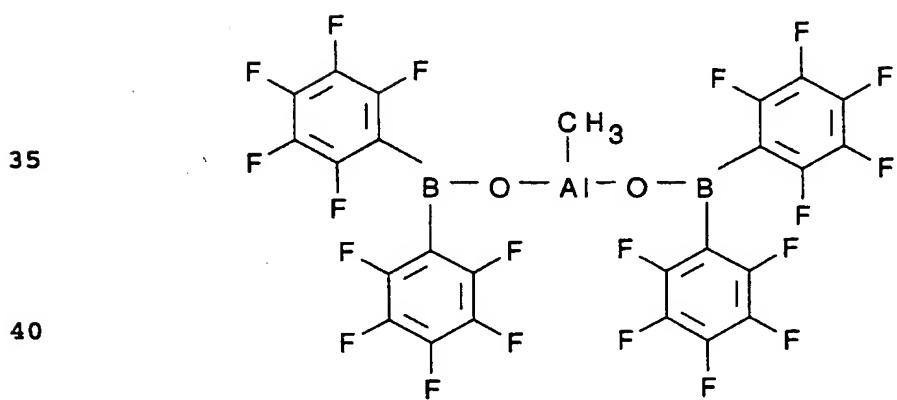
10



20

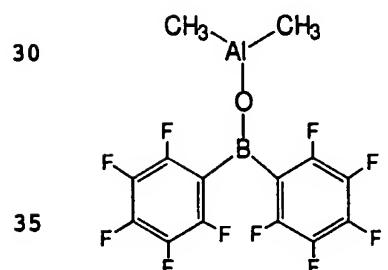
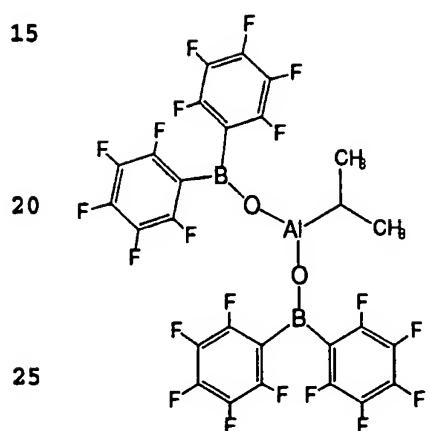
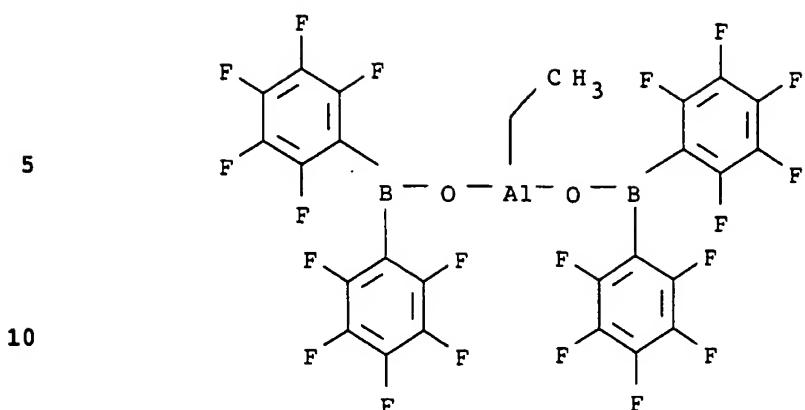


30



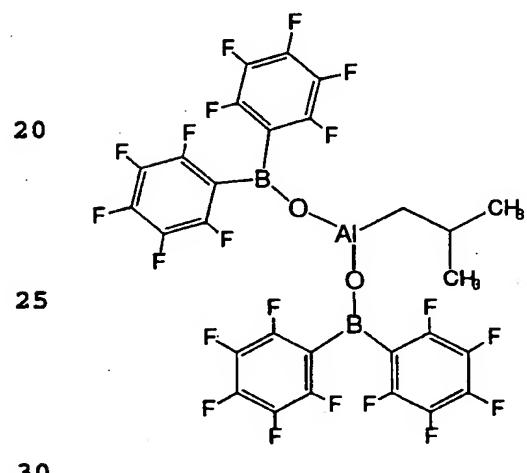
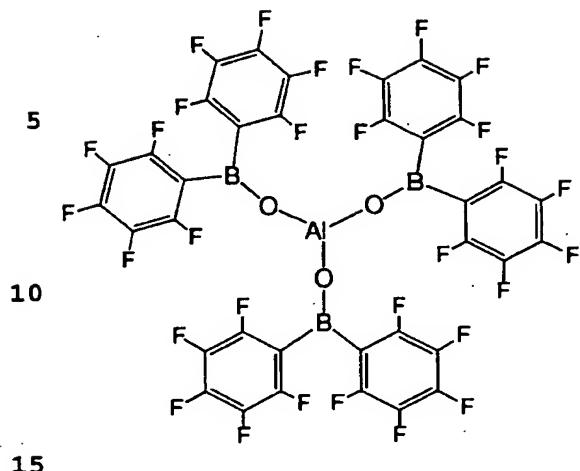
45

11



40

45



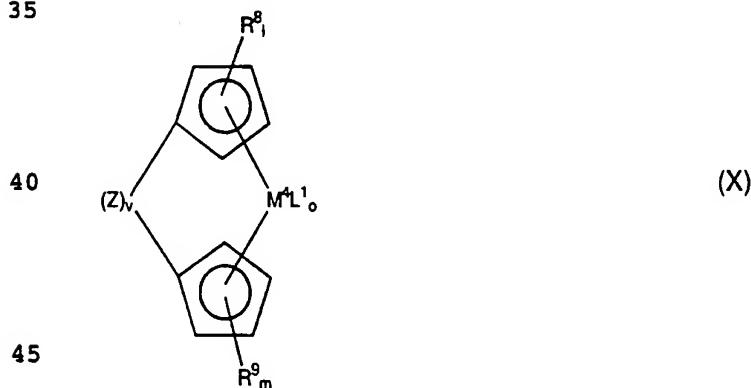
Bei den Organometallverbindungen der Formel (III) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin M^4 für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (III) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-isobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, 35 Dimethylaluminiummonochlorid, Diethyl-aluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesqui-chlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminium-hydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethyl-aluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, 40 45 Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan.

Die im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthaltenen Metallocenverbindungen können z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0,129,368, EP-A-0,561,479, EP-A-0,545,304 und EP-A-0,576,970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0,416,815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0,632,063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0,659,758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0,661,300 beschrieben.

Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des 20 Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und, Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (X),

35



worin

M⁴ ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

5

R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃ sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁸ sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₄-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₅-C₃₀-Heteroarylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, C₅-C₃₀-Alkylheteroaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R⁸ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁸ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

25

R⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR₃ sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder R⁹ sind eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R⁹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R⁹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienyrringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

45 1

gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

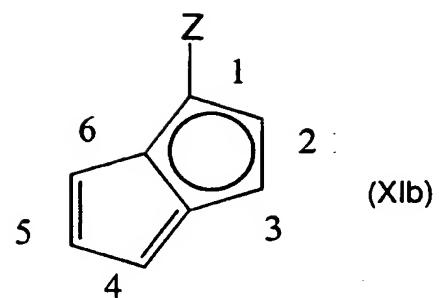
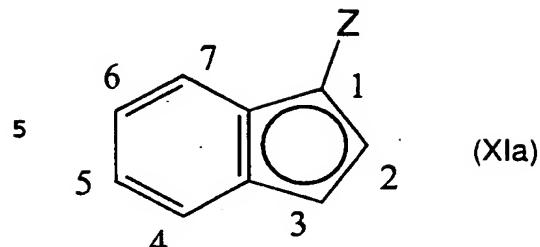
L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder 5 C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR¹², SR¹², OSiR¹²₃, SiR¹¹₃, PR¹¹₂, oder NR¹¹₂ bedeuten, worin R¹¹ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀ Alkoxygruppe eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe, C₇-C₂₀ Alkyl-aryl-10 gruppe C₇-C₂₀ Aryl-alkylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor-methansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

15 Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienytringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen MR¹⁰R¹¹, worin M Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z 20 gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, 25 (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R⁸ und/oder R⁹ ein mono- oder polycyclicsches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienytringe so substituiert sind, daß sie einen Indenytring, einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Indenyl-analogen Heterocyclyus oder einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Pentalen-analogen Heteroclyus darstellen.



10

Die genannten Ringe sind bevorzugt substituiert, insbesondere [gemäß der Nomenklatur in den Formeln (XIa) und (XIb)] in 2-, 4-, 2,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten der genannten Ringe zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X) können 20 als reine racemische bzw pseudo-racemische oder reine meso bzw. pseudo-meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen bzw pseudo-racemischen Verbindung und einer meso bzw. pseudo-meso Verbindung verwendet werden.

25 Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 30 Dimethylsandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkonium-
 dichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkonium-
 dichlorid
 35 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkonium-
 dichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkonium-
 dichlorid
 40 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkonium-
 dichlorid
 Dimethylsandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 45 Dimethylsandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

5 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkonium-dichlorid

20 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkonium-dichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropenta-40 len)]-dichlorozirconium

[4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

[4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

45 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydro-indenyl)]-dichlorotitan

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium

5 [4-(η^5 -3-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η^5 -3-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η^5 -3-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

10 4-(η^5 -3-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η^5 -3-tert.Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

15 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

(Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan

(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-

20 dichlorotitan

(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan

(Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

25 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden]butan]di-zirkon-

30 nium

Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysi-1yl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium

Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclo-

35 penta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkon-

40 niumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoni-umdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trimethylsilyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
20 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
45 Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
5 dichlorid
Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-
dichlorid
10 Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
dibenzyl
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdi-
benzyl
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandi-
15 benzyl
Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
dichlorid
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdi-
methyl
20 Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
bis(dimethylamid)
Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnium-
bis(dimethylamid)
25 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-
bis(dimethylamid)
Methylethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
Methylethylenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)haf-
30 niumdichlorid

Beispiele sind des weiteren die Metallocene der obenstehenden
Liste, die anstelle der Reste "dichlorid" die nachstehenden Reste
aufweisen:

35 monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)
monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)
monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)
monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)
40 monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)
monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)
45 monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)
monochloro-monophenolat
monochloro-mono-(2-methylphenolat)

monochloro-mono-(3-methylphenolat)
monochloro-mono-(4-methylphenolat)
monochloro-mono-(2-ethylphenolat)
monochloro-mono-(3-ethylphenolat)
5 monochloro-mono-(4-ethylphenolat)
monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)
monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)
monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)
monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)
10 monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)
monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)
monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)
monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)
15 monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)
monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)
monochloro-mono-(4-nonylphenolat)
monochloro-mono-(1-naphtholat)
monochloro-mono-(2-naphtholat)
20 monochloro-mono-(2-phenylphenolat)
monochloro-mono-(tert. butoxid)
monochloro-mono-(N-methylanilid)
monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)
monochloro-mono-(tert.-butylamid)
25 monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)
monochloro-mono-methyl
monochloro-mono-benzyl
monochloro-mono-neopentyl
hat.
30 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Um-
setzung mindestens einer Lewis-Base der Formel (I) und mindestens
einer Elementorganischen Verbindung, die aus Einheiten der Formel
(II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die
35 Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehre-
ren Metallocenverbindungen der Formel (X) und optional einer oder
mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III). Diese Akti-
vierung des Katalysatorsystems kann wahlweise vor dem Einschleu-
sen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor
40 durchgeführt werden.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das
Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geei-
gnete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel,
45 wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder haloge-
nierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte
aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger

kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (III) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine 5 Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Das Reaktionsprodukt kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit mindestens einer cokatalytisch wirkenden Organoboraluminimverbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt da- 10 bei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Bevorzugt werden von 0,1 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base der Formel (I) pro Äquivalent der Einheiten gemäß der Formel (II) eingesetzt. Besonders bevorzugt werden von 0,5 bis 1 Äquivalente einer Lewis- 15 Base der Formel (I) pro Äquivalent der Einheiten gemäß der Formel (II) eingesetzt. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metallocenumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägerma- terial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend fil- 20 triert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Da- nach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrock- net. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wie- der resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (III) nachbehandelt werden. Die Verbindung der Formel (III) kann 25 aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trä- germaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vor- 30 zugsweise der Formel (X) und einer oder mehrerer Organometallver- bindungen der Formel (III) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vorstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) in einem oben beschriebenen Löse- mittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (III), die vorzugsweise ebenfalls 35 gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometri- sche Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der (III) beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis 10^{-2} : 1. Das modi- fizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisations- 40 reaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lö- semittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der Formel (III). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) ohne vor- 45 herige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (III) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (X) beträgt vorzugsweise 10g : 1 μ mol bis 10^{-2} g : 1 μ mol. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) zu Einheiten der Formel (II), aus denen die geträ-
5 gerte cokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindung aufge-
baut ist, beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis
 10^{-2} : 1.

Alle beschriebenen Reaktionen zur Herstellung des erfindungs-
10 gemäßen Katalysatorsystems werden bevorzugt im Temperaturbereich von -40 bis 110°C, besonders bevorzugt von -10°C bis 70°C durchge-
führt.

Das geträgte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation
15 eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vor-
teil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option
bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reak-
tor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Ein-
20 schleusen des lufempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung
eintritt.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysa-
25 torsystems. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copoly-
merisation sein. Bevorzugt werden Homo- oder Copolymeren des Poly-
propylens hergestellt.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^{\alpha}-CH=CH-R^{\beta}$ polymerisiert, wo-
30 rin R^{α} und R^{β} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Al-
dehyd, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesät-
tigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-
Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer
35 Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder
Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^{α} und R^{β} mit
den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Bei-
spiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen,
1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische
40 Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethyli-
dennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclo-
pentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert,
45 Ethylen mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere
Propylen, und /oder einem oder mehreren C₄-C₂₀-Diene, insbesondere

1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 5 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden.

10

Das geträgerzte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem ein- 15 dosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vor- polymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) 20 verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. 25 B. Metallocene enthalten und/oder zwei oder mehr verschiedene co-katalytisch wirksame Elementorganische Verbindungen.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

35

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

40

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

45

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie 5 beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

10 Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumpverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv 25 wie ein Antistatikum verwendet werden z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylanthranilsäure, die in 30 DE-A-3,543,360 beschrieben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. Isopropanol, C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

35 Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

40 Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis[®] 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA[®]-3 der Fa. Shell und Atmer 163 der Fa. ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Isopropanol, Stadis® 450 und Atmer 163 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators

5 (Träger mit kovalent fixierter metallocenumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel (X) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

10

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerete Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Röhren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum 15 zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerete Katalysatorsystem 20 unter Röhren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

25 30 Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbelaäge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

35 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

40 Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

45

Beispiel 1: Synthese von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

10ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 20mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 2,1g Pentafluorborinsäure (10mmol) in 50ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur (RT). Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Bor) von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran in Toluol.

Beispiel 2: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

15 5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 6.92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 Stunden bei -10°C gerührt und anschließend 20 eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

25 Beispiel 2A: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45ml Toluol vorgelegt. Bei 25°C werden zu dieser Lösung 6.92g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten 30 zugetropft. Es wird 1 Stunde bei 25°C gerührt. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0.1M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

35 Beispiel 3: Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)boran und Bis(pentafluorphenyl)borinsäure mit Trimethylaluminium

5ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 40ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C wird zu dieser Lösung eine Mischung aus 40 6.92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20mmol) und 5,12 g Tris(pentafluorphenyl)boran (10 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 h Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht 45 trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe toluolische Lösung.

Beispiel 4: Trägerung von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

2g SiO_2 (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,6 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 50ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit 10 Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,03g eines weißen Trägermaterials.

Beispiel 5: Trägerung von Di[bis(pentafluorphenyl)bороxy]methylalan

2g SiO_2 (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über 20 einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 2 hergestellten Lösung zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01g eines weißen Trägermaterials.

Beispiel 6: Trägerung der Reaktionsmischung aus Beispiel 3

2g SiO_2 (PQ MS3030, vorbehandelt bei 140°C, 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf 0°C gekühlt und über einen Tropftrichter 40ml der im Beispiel 3 hergestellten Lösung zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit 35 Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,5g eines weißen Trägermaterials.

Beispiel 7: Herstellung des Katalysatorsystems 1

40 Zu 5,8 mg Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10 μmol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5g des im Beispiel 4 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml Trimethylaluminium (TMA) (2M in Toluol, 20 μmol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im

Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 8: Herstellung des Katalysatorsystems 2

5

Zu 7 mg Dimethylsilylindiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid (10 μ mol) in 5 ml Toluol werden 40 Minuten mit 0,02 ml TMA (2M in Toluol, 40 μ mol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 5 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 9: Herstellung des Katalysatorsystems 3

15

Zu 3,3 mg Dimethylsilylindiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium-dimethyl (5 μ mol) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,2 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbendes, freifließendes Pulver.

Beispiel 10: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

25 Ein trockener 21-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3ml Triisobutylaluminium (TIBA) (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 160 g Polypropylen-Pulver (PP). Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 28 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 11: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

40

Ein trockener 21-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 8 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde

32

polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 255 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 36 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 12: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

Ein trockener 21-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20% ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 9 hergestellte Katalysatorsystem 3 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 145 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 44 kg PP/g Metallocen x h.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem enthaltend

5

- a) mindestens ein Metallocen,
- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,

10



worin

15 M^1 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems
der Elemente steht,

20 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für ein
Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-,
C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder
C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei
Reste oder alle drei Reste R^1 , R^2 und R^3 über C₂-C₂₀-Koh-
lenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wo-
bei mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 kein Wasserstoff-
atom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei
25 die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Die-
thylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin,
Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethyla-
nilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin,
30 Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin,
Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethy-
lanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-to-
lyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosp-
hin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite,
35 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin,
Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetrade-
cyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octade-
cyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(de-
cyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetrade-
40 cyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octade-
cyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin,
Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octade-
cyldi(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dode-
cylanilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-tri

45

methylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen sind,

5

- c) mindestens einen Träger,
- d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

10



worin

15

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind oder R^4 eine $-OSiR_3$ -Gruppe ist, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben,

20

M^2 gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und

25

a , b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und $a + b + c$ ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.

30 2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bestandteil e) mindestens eine Organometallverbindung der Formel III

35



worin

M^3 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

R^6 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

45

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

5 enthält.

3. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Rest R^1 , R^2 oder R^3 der Lewis-Base der Formel (I) mindestens eine aromatische Gruppe, die gegebenenfalls substituiert sein kann, und/oder ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N, enthält und dieser Rest von 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält.

10

4. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein poröser anorganischer oder organische Feststoff eingesetzt wird.

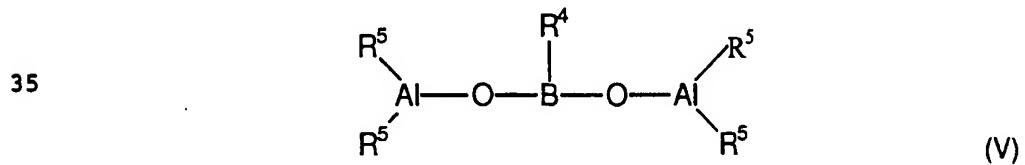
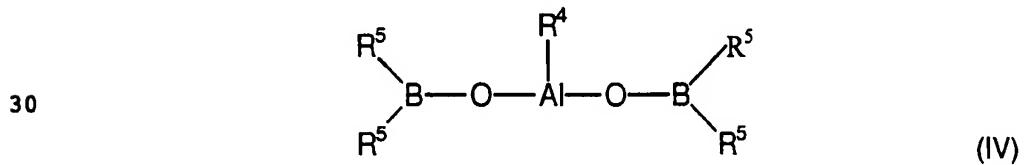
15

5. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elementorganische Verbindung der Formel (II), bei der M^2 für Bor oder Aluminium steht, eingesetzt wird.

20

6. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elementorganische Verbindung der Formel (IV) und/oder (V),

25



40

worin

45

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind oder R^4 eine $-OSiR_3$ -Gruppe ist, in der R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^5 haben,

eingesetzt wird.

7. Katalysatorsystem enthaltend

a) mindestens ein Metallocen,

5 b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



10 worin

M¹ für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

15 R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R¹, R² und R³ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetradecyldi(methyl)amin, Hexadecyldi(methyl)amin, Octadecyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octadecyldi(decyl)amin, N, N-Didodecyldianilin, N-methyl-N-dodecyldianilin, N, N-di(octadecyl)(2, 4, 6-tri
40 methylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin
45 ausgenommen sind,

c) mindestens einen Träger,
 5 d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die das Umsetzungsprodukt der Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX),

10



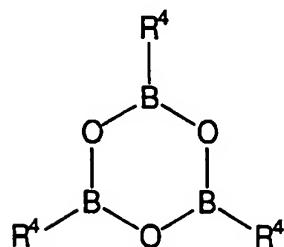
15



20

(VIII)

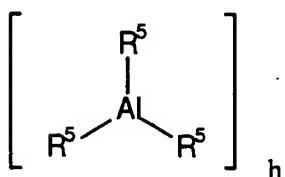
25



30

(IX)

35



worin

40 R7 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl sein kann,
 45 R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe sind oder R⁴ -OSiR₃-Gruppe ist, worin R gleich

oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R⁵ haben,

5 x ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

10 f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei f + g ungleich 0 sind,

h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

15 8. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Polyolefinen.

20 9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 erfolgt.

25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/047635 A3

(51) Internationale Patentklassifikation?: **B01J 31/14, 31/22, 31/02, C08F 10/00, 4/64, C07F 5/02, 5/06, 17/00**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/12641**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2000 (13.12.2000)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: **24. Oktober 2002**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 814.9 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASELL POLYPROPYLEN GMBH [DE/DE];**
55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRATZER, Roland** [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, 65830 Krefeld (DE). **FRITZE, Cornelia** [DE/DE]; Geisenheimer Str. 97, 60529 Frankfurt (DE). **SCHOTTEK, Jörg** [DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frankfurt (DE).

(74) Anwalt: **MEYER, Thomas**; Basell Polyolefine GmbH, Intellectual Property F 206, 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: SUPPORTED CATALYST SYSTEM CONTAINING A METALLOCENE, A LEWIS BASE AND AN ELEMENTALLY
ORGANIC COMPOUND OF MAIN GROUP III AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: GETRÄGERTES KATALYSATORSYSTEM ENTHALTEND EIN METALLOCEN, EINE LEWIS-BASE
UND EINE ELEMENTORGANISCHE VERBINDUNG DER III. HAUPTGRUPPE, SOWIE DESSEN VERWENDUNG

A3

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst system, containing at least one metallocene, at least one elementally organic compound of main group III as co-catalyst, at least one supporting material and optionally additional organometallic compounds of main groups I, II or III. The catalyst system can be used advantageously for polymerising olefins, as it obviates the use of aluminoxanes, such as methylaluminoxane (MAO), which is conventionally used in excess quantities as a co-catalyst, whilst at the same time producing strong catalyst activity and excellent polymer morphology.

WO 01/047635 A3

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Elementorganische Verbindung der III. Hauptgruppe als Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen der I. II. Oder III. Hauptgruppe. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuss eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12641

| | | | | | | |
|--|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | IPC 7 | B01J31/14 | B01J31/22 | B01J31/02 | C08F10/00 | C08F4/64 |
| | | C07F5/02 | C07F5/06 | C07F17/00 | | |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 91 09882 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11 July 1991 (1991-07-11) page 15, line 16 -page 16, line 1 page 17, line 2 - line 31 claims; examples 10-15 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) --- | 1-5,8,9 |
| X | DE 196 32 557 A (HOECHST AG) 19 February 1998 (1998-02-19) page 3, line 42 -page 5, line 41; claims; example 7 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) --- | 1-5,8,9 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the International filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

17 September 2001

Date of mailing of the International search report

21 September 2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goebel, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12641

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | WO 99 42467 A (DOW CHEMICAL CO) 26 August 1999 (1999-08-26) page 26, line 8 - line 10 page 4, line 16 -page 7, line 10 claims; examples 1-10,12,14-16 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) --- | 1-5,8,9 |
| Y | DE 196 47 070 A (HOECHST AG) 20 May 1998 (1998-05-20) page 5, line 15 -page 7, line 20; claims; example 12 Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) --- | 1-5,8,9 |
| P,X | WO 99 67302 A (KRISTEN MARC OLIVER ;ELENAC GMBH (DE); RIEF URSULA (DE); GREGORIUS) 29 December 1999 (1999-12-29) page 4, line 15 - line 22 page 13, line 38 -page 15, line 4 claims; examples Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) --- | 1-5,8,9 |
| A | EP 0 764 649 A (WITCO GMBH) 26 March 1997 (1997-03-26) page 5, line 8 -page 6, line 43; claims; examples Re (d.1): Formula II, a=1, 2, b= c= 0 (1st invention) --- | 1-3,5,8, 9 |
| X | DE 198 04 970 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 12 August 1999 (1999-08-12) cited in the application page 3, line 19 - line 22; claims; examples Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) --- | 1-6,8,9 |
| X | DE 198 23 168 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25 November 1999 (1999-11-25) page 3, line 18 - line 21 claims; examples Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) --- | 1-6,8,9 |
| A | EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 15 June 1994 (1994-06-15) page 5, line 47 -page 8, line 58; claims; examples Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) --- | 1,2,5,6, 8,9 |
| | | -/- |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/12641

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | US 5 596 115 A (COMMEREUC DOMINIQUE) 21 January 1997 (1997-01-21) the whole document Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) --- | 1,8,9 |
| A | DE 21 08 372 A (LEUNA WERKE VEB) 16 September 1971 (1971-09-16) the whole document Re (d.4): Formula II, c= 2 (4th invention) --- | 1,8,9 |
| X | DE 198 23 172 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25 November 1999 (1999-11-25) page 4, line 33 - line 38; claims; examples Re (d' .1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) --- | 7-9 |
| X | DE 198 23 171 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25 November 1999 (1999-11-25) page 4, line 34 - line 39; claims; examples Re (d' .1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) --- | 7-9 |
| P,X | WO 00 11006 A (DOW CHEMICAL CO) 2 March 2000 (2000-03-02) page 5, line 23 -page 7, line 19 page 11, line 1 - line 20 page 16, line 27 -page 17, line 14 claims; examples 1-6,8 Re (d' .1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) ---- | 7-9 |
| E | EP 1 074 557 A (TARGOR GMBH) 7 February 2001 (2001-02-07) page 19, line 27 -page 25, line 6; claims Re (d' .1): reaction product obtain from at least (VI)/(IX) (6th invention) ----- | 7-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/12641

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet.

On the basis of the result of the preliminary examination under Rule 40.2(e) PCT, no additional fees are to be reimbursed.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-5, 8, 9 (in part) corresponding to groups 1, 4 and 6.

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/12641

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.1): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = 1$ or 2 , $b = 0$, $c = 0$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

2. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.2): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = 3$, $b = 0$, $c = 0$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

3. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.3): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = b =$ whole number from 0 to 3, $c = 1$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

4. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part), 6

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.4): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = b =$ whole number from 0 to 3, $c = 2$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

5. Claims nos: 1-5, 8, 9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d.5): compound consisting of units according to formula (II), wherein $a = b =$ whole number from 0 to 3, $c = 3$; use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

6. Claims nos: 7-9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d'.1): conversion product of at least one compound of formula (VI) and one compound of formula (IX); use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

7. Claims nos: 7-9 (in part)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/12641

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d'.2): conversion product of at least one compound of formula (VII) and one compound of formula (IX); use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

8. Claims nos: 7-9 (in part)

in so far as they relate to a catalyst system as per (a)-(c) and (d'.3): conversion product of at least one compound of formula (VIII) and one compound of formula (IX); use thereof for producing polyolefins and a method for producing polyolefins using said catalyst system.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12641

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|---|--|--|
| WO 9109882 | A 11-07-1991 | AT 122688 T AT 186918 T AU 643255 B AU 7181191 A CA 2072752 A DE 69019535 D DE 69019535 T DE 69033368 D DE 69033368 T DK 627448 T EP 0507876 A EP 0627448 A ES 2072598 T ES 2141797 T GR 3032650 T PL 288591 A PT 96392 A | | 15-06-1995 15-12-1999 11-11-1993 24-07-1991 03-07-1991 22-06-1995 19-10-1995 30-12-1999 06-07-2000 22-05-2000 14-10-1992 07-12-1994 16-07-1995 01-04-2000 30-06-2000 02-12-1991 15-10-1991 |
| DE 19632557 | A 19-02-1998 | AT 202365 T AU 3413397 A BR 9704310 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A CN 1174205 A DE 59703850 D EP 0824112 A EP 0824113 A JP 10139806 A JP 10158269 A NO 973707 A TW 408138 B US 6124231 A | | 15-07-2001 19-02-1998 15-06-1999 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 25-02-1998 26-07-2001 18-02-1998 18-02-1998 26-05-1998 16-06-1998 16-02-1998 11-10-2000 26-09-2000 |
| WO 9942467 | A 26-08-1999 | AU 3298099 A BR 9908336 A CN 1290267 T EP 1056752 A HU 0100783 A NO 20004135 A PL 342450 A TR 200002404 T | | 06-09-1999 10-10-2000 04-04-2001 06-12-2000 28-06-2001 18-10-2000 04-06-2001 22-01-2001 |
| DE 19647070 | A 20-05-1998 | AU 3413397 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A EP 0824112 A JP 10158269 A NO 973707 A TW 408138 B | | 19-02-1998 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 18-02-1998 16-06-1998 16-02-1998 11-10-2000 |
| WO 9967302 | A 29-12-1999 | DE 19828271 A AU 4608899 A CN 1307596 T EP 1095069 A | | 30-12-1999 10-01-2000 08-08-2001 02-05-2001 |
| EP 0764649 | A 26-03-1997 | US 5726332 A | | 10-03-1998 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12641

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|--|------------------|
| DE 19804970 | A 12-08-1999 | BR 9914227 A | | | 26-06-2001 |
| | | CN 1301272 T | | | 27-06-2001 |
| | | WO 9940129 A | | | 12-08-1999 |
| | | EP 1053263 A | | | 22-11-2000 |
| DE 19823168 | A 25-11-1999 | BR 9910675 A | | | 30-01-2001 |
| | | WO 9961488 A | | | 02-12-1999 |
| | | EP 1086146 A | | | 28-03-2001 |
| EP 0601830 | A 15-06-1994 | JP 6172438 A | | | 21-06-1994 |
| | | JP 6172439 A | | | 21-06-1994 |
| | | DE 69325782 D | | | 02-09-1999 |
| | | DE 69325782 T | | | 18-11-1999 |
| | | US 5449650 A | | | 12-09-1995 |
| | | US 5648440 A | | | 15-07-1997 |
| US 5596115 | A 21-01-1997 | FR 2726563 A | | | 10-05-1996 |
| | | EP 0714902 A | | | 05-06-1996 |
| | | JP 8239396 A | | | 17-09-1996 |
| DE 2108372 | A 16-09-1971 | FR 2059168 A | | | 28-05-1971 |
| DE 19823172 | A 25-11-1999 | WO 9961487 A | | | 02-12-1999 |
| | | EP 1082353 A | | | 14-03-2001 |
| DE 19823171 | A 25-11-1999 | WO 9961487 A | | | 02-12-1999 |
| | | EP 1082353 A | | | 14-03-2001 |
| WO 0011006 | A 02-03-2000 | AU 3551499 A | | | 14-03-2000 |
| | | US 6248914 B | | | 19-06-2001 |
| EP 1074557 | A 07-02-2001 | JP 2001072695 A | | | 21-03-2001 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12641

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

| | | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| IPK 7 | B01J31/14 | B01J31/22 | B01J31/02 | C08F10/00 | C08F4/64 |
| | C07F5/02 | C07F5/06 | C07F17/00 | | |

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch-Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 91 09882 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 11. Juli 1991 (1991-07-11) Seite 15, Zeile 16 -Seite 16, Zeile 1 Seite 17, Zeile 2 - Zeile 31 Ansprüche; Beispiele 10-15 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) --- | 1-5,8,9 |
| X | DE 196 32 557 A (HOECHST AG) 19. Februar 1998 (1998-02-19) Seite 3, Zeile 42 -Seite 5, Zeile 41; Ansprüche; Beispiel 7 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) --- | 1-5,8,9 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"%" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. September 2001

21. September 2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goebel, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12641

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | WO 99 42467 A (DOW CHEMICAL CO) 26. August 1999 (1999-08-26) Seite 26, Zeile 8 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 16 -Seite 7, Zeile 10 Ansprüche; Beispiele 1-10,12,14-16 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) --- | 1-5,8,9 |
| Y | DE 196 47 070 A (HOECHST AG) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Seite 5, Zeile 15 -Seite 7, Zeile 20; Ansprüche; Beispiel 12 bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) --- | 1-5,8,9 |
| P,X | WO 99 67302 A (KRISTEN MARC OLIVER ;ELENAC GMBH (DE); RIEF URSULA (DE); GREGORIUS) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Seite 4, Zeile 15 - Zeile 22 Seite 13, Zeile 38 -Seite 15, Zeile 4 Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) --- | 1-5,8,9 |
| A | EP 0 764 649 A (WITCO GMBH) 26. März 1997 (1997-03-26) Seite 5, Zeile 8 -Seite 6, Zeile 43; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.1): Formel II, a=1, 2, b= c= 0 (1. Erfindung) --- | 1-3,5,8, 9 |
| X | DE 198 04 970 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 12. August 1999 (1999-08-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 19 - Zeile 22; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) --- | 1-6,8,9 |
| X | DE 198 23 168 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 3, Zeile 18 - Zeile 21 Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) --- | 1-6,8,9 |
| A | EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 15. Juni 1994 (1994-06-15) Seite 5, Zeile 47 -Seite 8, Zeile 58; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) --- | 1,2,5,6, 8,9 |
| | | -/- |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12641

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A | US 5 596 115 A (COMMEREUC DOMINIQUE) 21. Januar 1997 (1997-01-21) das ganze Dokument bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) --- | 1,8,9 |
| A | DE 21 08 372 A (LEUNA WERKE VEB) 16. September 1971 (1971-09-16) das ganze Dokument bzgl. (d.4): Formel II, c= 2 (4. Erfindung) --- | 1,8,9 |
| X | DE 198 23 172 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 4, Zeile 33 - Zeile 38; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) --- | 7-9 |
| X | DE 198 23 171 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 25. November 1999 (1999-11-25) Seite 4, Zeile 34 - Zeile 39; Ansprüche; Beispiele bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) --- | 7-9 |
| P,X | WO 00 11006 A (DOW CHEMICAL CO) 2. März 2000 (2000-03-02) Seite 5, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 19 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 20 Seite 16, Zeile 27 -Seite 17, Zeile 14 Ansprüche; Beispiele 1-6,8 bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) ---- | 7-9 |
| E | EP 1 074 557 A (TARGOR GMBH) 7. Februar 2001 (2001-02-07) Seite 19, Zeile 27 -Seite 25, Zeile 6; Ansprüche bzgl. (d'.1): Reaktionsprodukt aus mindestens (VI)/(IX) (6. Erfindung) ----- | 7-9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12641**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

Aufgrund des Ergebnisses der vorläufigen Überprüfung gemäß Regel 40.2(e) PCT sind keine zusätzlichen Gebühren zu erstatte.

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. 1-5, 8, 9 (teilweise) entsprechend Gruppen 1, 4 und 6
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

| | |
|---|--------------|
| WEITERE ANGABEN | PCT/ISA/ 210 |
| <p>Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:</p> <p>1. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)</p> <p>insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.1): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a= 1$ oder 2, $b= 0$, $c= 0$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.</p> <p>2. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)</p> <p>insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.2): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a= 3$, $b= 0$, $c= 0$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.</p> <p>3. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)</p> <p>insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.3): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a= b= \text{ganze Zahl von } 0 \text{ bis } 3$, $c= 1$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.</p> <p>4. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise), 6</p> <p>insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.4): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a= b= \text{ganze Zahl von } 0 \text{ bis } 3$, $c= 2$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.</p> <p>5. Ansprüche: 1-5, 8, 9 (teilweise)</p> <p>insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d.5): Verbindung aus Einheiten gemäss Formel (II), worin $a= b= \text{ganze Zahl von } 0 \text{ bis } 3$, $c= 3$, betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.</p> <p>6. Ansprüche: 7-9 (teilweise)</p> <p>insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d'.1): Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel (VI) mit einer Verbindung der Formel (IX), betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie</p> | |

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

7. Ansprüche: 7-9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d'.2): Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel (IX), betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

8. Ansprüche: 7-9 (teilweise)

insoweit ein Katalysatorsystem (a)-(c) und (d'.3): Umsetzungsprodukt aus mindestens einer Verbindung der Formel (VIII) mit einer Verbindung der Formel (IX), betroffen ist; dessen Verwendung zur Herstellung von Polyolefinen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit diesem Katalysatorsystem.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12641

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung | |
|---|----------------------------|---|--|--|--|
| WO 9109882 | A 11-07-1991 | AT 122688 T AT 186918 T AU 643255 B AU 7181191 A CA 2072752 A DE 69019535 D DE 69019535 T DE 69033368 D DE 69033368 T DK 627448 T EP 0507876 A EP 0627448 A ES 2072598 T ES 2141797 T GR 3032650 T PL 288591 A PT 96392 A | | | 15-06-1995 15-12-1999 11-11-1993 24-07-1991 03-07-1991 22-06-1995 19-10-1995 30-12-1999 06-07-2000 22-05-2000 14-10-1992 07-12-1994 16-07-1995 01-04-2000 30-06-2000 02-12-1991 15-10-1991 |
| DE 19632557 | A 19-02-1998 | AT 202365 T AU 3413397 A BR 9704310 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A CN 1174205 A DE 59703850 D EP 0824112 A EP 0824113 A JP 10139806 A JP 10158269 A NO 973707 A TW 408138 B US 6124231 A | | 15-07-2001 19-02-1998 15-06-1999 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 25-02-1998 26-07-2001 18-02-1998 18-02-1998 26-05-1998 16-06-1998 16-02-1998 11-10-2000 26-09-2000 | |
| WO 9942467 | A 26-08-1999 | AU 3298099 A BR 9908336 A CN 1290267 T EP 1056752 A HU 0100783 A NO 20004135 A PL 342450 A TR 200002404 T | | 06-09-1999 10-10-2000 04-04-2001 06-12-2000 28-06-2001 18-10-2000 04-06-2001 22-01-2001 | |
| DE 19647070 | A 20-05-1998 | AU 3413397 A BR 9704354 A CA 2212668 A CN 1182093 A EP 0824112 A JP 10158269 A NO 973707 A TW 408138 B | | 19-02-1998 12-01-1999 13-02-1998 20-05-1998 18-02-1998 16-06-1998 16-02-1998 11-10-2000 | |
| WO 9967302 | A 29-12-1999 | DE 19828271 A AU 4608899 A CN 1307596 T EP 1095069 A | | 30-12-1999 10-01-2000 08-08-2001 02-05-2001 | |
| EP 0764649 | A 26-03-1997 | US 5726332 A | | 10-03-1998 | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12641

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| DE 19804970 A | 12-08-1999 | BR | 9914227 A | 26-06-2001 |
| | | CN | 1301272 T | 27-06-2001 |
| | | WO | 9940129 A | 12-08-1999 |
| | | EP | 1053263 A | 22-11-2000 |
| DE 19823168 A | 25-11-1999 | BR | 9910675 A | 30-01-2001 |
| | | WO | 9961488 A | 02-12-1999 |
| | | EP | 1086146 A | 28-03-2001 |
| EP 0601830 A | 15-06-1994 | JP | 6172438 A | 21-06-1994 |
| | | JP | 6172439 A | 21-06-1994 |
| | | DE | 69325782 D | 02-09-1999 |
| | | DE | 69325782 T | 18-11-1999 |
| | | US | 5449650 A | 12-09-1995 |
| | | US | 5648440 A | 15-07-1997 |
| US 5596115 A | 21-01-1997 | FR | 2726563 A | 10-05-1996 |
| | | EP | 0714902 A | 05-06-1996 |
| | | JP | 8239396 A | 17-09-1996 |
| DE 2108372 A | 16-09-1971 | FR | 2059168 A | 28-05-1971 |
| DE 19823172 A | 25-11-1999 | WO | 9961487 A | 02-12-1999 |
| | | EP | 1082353 A | 14-03-2001 |
| DE 19823171 A | 25-11-1999 | WO | 9961487 A | 02-12-1999 |
| | | EP | 1082353 A | 14-03-2001 |
| WO 0011006 A | 02-03-2000 | AU | 3551499 A | 14-03-2000 |
| | | US | 6248914 B | 19-06-2001 |
| EP 1074557 A | 07-02-2001 | JP | 2001072695 A | 21-03-2001 |

PCT/EP 00/12641

See supplemental sheet.

On the basis of the result of the preliminary examination under Rule 40.2(e) PCT, no additional fees are to be reimbursed.

1-5, 8, 9 (in part) corresponding to groups 1, 4 and 6.

18 PAGE BLANK (USPTO)